

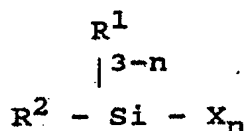


**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>B05D 7/26, C09D 5/02</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 91/09686</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>11. Juli 1991 (11.07.91)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP90/02256</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>19. Dezember 1990 (19.12.90)</b> (30) Prioritätsdaten: <b>P 39 42 803.6 23. Dezember 1989 (23.12.89) DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).</b> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : <b>KLIER, Konrad [DE/NL]; Karperdaal 40, NL-2553 PH Den Haag (NL). STREITBERGER, Hans-Joachim [DE/US]; 20435 Ronsdale, Birmingham, MI 48010 (US).</b>		(74) Anwalt: <b>LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</b> (81) Bestimmungsstaaten: <b>AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</b> Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: **PROCESS FOR MAKING A MULTI-LAYER PROTECTIVE AND/OR DECORATIVE COATING**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCICHTIGEN, SCHÜTZENDEN UND/ODER DEKORATIVEN ÜBERZUGS**



(57) Abstract

The object of the present invention is a process in which: 1) a water-dilutable basic coating composition is applied which contains at least one water-dilutable binder, metallic pigments, possibly dyes, the usual auxiliary agents and additives and up to 20 % wt. organic solvent; 2) a polymer film is formed from this basic coating composition; 3) a transparent primer paint is applied to this basic layer, containing a silyl-group-containing polymer obtained by the copolymerisation of: p<sub>1</sub>) 0.1 to 40 % wt. ethylenically unsaturated silane monomers of the general formula where R<sup>1</sup> = alkyl, aryl, acyl, aralkyl with 1 to 10 C atoms, R<sup>2</sup> is an organic residue with a polymerisable double bond, X = a hydrolysable group and n = 1, 2 or 3; p<sub>2</sub>) 5 to 30 % wt. monomers with at least 2 polymerisable ethylenically unsaturated double bonds; and p<sub>3</sub>) 30 to 90 % wt. unsaturated monomers without groups with active hydrogen; 4) the coating is cured together with the basic layer.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, bei welchem 1.) eine wasserverdünnbare Basisbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird, die mindestens ein wasserverdünnbares Bindemittel, metallische Pigmente, ggf. Farbpigmente, ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und bis zu 20 Gew.-% organische Lösungsmittel enthält, 2.) aus dieser Basisbeschichtungszusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird, 3.) auf dieser Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird, der ein silylgruppenhaltiges Polymerisat enthält, welches erhältlich ist durch Copolymerisation von p<sub>1</sub>) 0,1 bis 40 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Silanmonomeren der allgemeinen Formel (I) mit R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl, Acyl, Aralkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, R<sup>2</sup> = organischer Rest mit polymerisierbarer Doppelbindung, X = hydrolysierbare Gruppe, n = 1, 2 oder 3, p<sub>2</sub>) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und p<sub>3</sub>) 30 bis 90 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, 4.) die Deckschicht zusammen mit der Basisschicht gehärtet wird.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

10 Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen,  
schützenden und/oder dekorativen Überzuges

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstel-  
lung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder  
15 dekorativen Überzuges auf einer Substratoberflä-  
che.

Insbesondere bei der Automobillackierung, aber auch  
in anderen Bereichen, in denen man Überzüge mit  
20 guter dekorativer Wirkung und gleichzeitig einen  
guten Korrosionsschutz wünscht, ist es bekannt,  
Substrate mit mehreren, übereinander angeordneten  
Überzugsschichten zu versehen.

25 Große Bedeutung haben dabei Mehrschichtlackierun-  
gen erlangt, bei denen das Substrat zunächst mit  
einem pigmentierten Basislack beschichtet und an-  
schließend ein Klarlack aufgebracht wird. Bevor-  
zugt wird dabei nach dem sogenannten Naßin-Naß-  
30 Verfahren gearbeitet, bei dem der Basislack nach  
kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt mit dem  
Klarlack überlackiert wird und anschließend  
Basislack und Klarlack zusammen ausgehärtet werden.

35 Aus den US-Patentschriften Nr. 4,499,150 und  
4,499,151 sind Basislack/Klarlack-Systeme bekannt,  
bei denen entweder der Basislack, der Klarlack oder

1 sowohl der Basis- als auch der Klarlack Polyaddi-  
tionsprodukte mit Alkoxi- oder Acryloxisilaneinhei-  
ten enthalten. Diese Silangruppen enthaltenden  
5 Polymeren werden hergestellt durch Copolymerisation  
von siliciumfreien Monomeren mit mindestens einer  
Doppelbindung und silangruppenhaltigen ethylenisch  
ungesättigten Monomeren. Sowohl der Basis- als auch  
der Klarlack stellen konventionelle, d. h. auf der  
10 Basis organischer Lösungsmittel formulierte Lacke  
dar.

Auch aus der internationalen Patentanmeldung mit  
der internationalen Veröffentlichungsnummer  
15 WO 88/02010 sind Basislack/Klarlack-Systeme  
bekannt, bei denen entweder der Basislack, der  
Klarlack oder sowohl der Basis- als auch der  
Klarlack Polyadditionsprodukte mit Alkoxi- oder  
Acryloxisilaneinheiten enthalten. Sowohl der  
20 Basis- als auch der Klarlack stellen konventionelle  
Lacke dar. Die so erhaltenen Beschichtungen  
zeichnen sich insbesondere durch eine sehr gute  
Benzinbeständigkeit sowie kurze Trocknungszeiten  
aus. Nachteilig bei diesen Systemen ist jedoch die  
25 Lösemittelbelastung der Umgebung beim Trocknen der  
Lack filme. Außerdem sollten die Erichsentie-  
fungs- und Gitterschnitt-Werte sowie die Stein-  
schlagbeständigkeit der resultierenden Beschichtun-  
gen weiter verbessert werden.

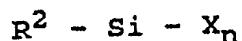
30 Wirtschaftliche und ökologische Gründe haben außer-  
dem dazu geführt, daß versucht wurde, bei der  
Herstellung von Mehrschichtlackierungen wässrige  
Basisbeschichtungszusammensetzungen einzusetzen.  
35 Derartige wässrige Basislackbeschichtungszusammen-  
setzungen sind beispielsweise in der DE-OS-  
35 45 618, der US-PS-4,558,090, der

1 US-PS-4,489,135, der EP-A-89 497 und der DE-OS-  
37 39 332 beschrieben. Als Decklack werden dabei  
konventionelle lösemittelhaltige, wasserverdünn-  
5 bare oder Pulverklarlacke eingesetzt. Typische  
Klarlacke sind dabei lösemittelhaltige, säurehär-  
tende Klarlacke auf der Basis von Aminoplastharzen  
und hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymererisa-  
ten oder hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen.  
10 Derartige Klarlacke erfordern jedoch erhöhte Ein-  
brenntemperaturen und sind deshalb für den Bereich  
der Autoreparaturlackierung nicht geeignet. Im  
Bereich der Autoreparaturlackierung werden daher  
meist Klarlacke auf Basis von hydroxylgruppenhalti-  
15 gen Acrylaten und blockierten Isocyanaten einge-  
setzt. Toxikologische und Allergie-Aspekte lenken  
aber das Interesse auf isocyanatfreie Autorepara-  
turlacke.

20 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe  
zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines mehr-  
schichtigen Überzuges zur Verfügung zu stellen,  
bei dem die Lösemittelbelastung der Umgebung beim  
Trocknen der Lackfilme möglichst gering ist.  
25 Außerdem sollten die resultierenden Beschichtungen  
insbesondere eine gute Haftung, d. h. gute Erich-  
sen-Tiefung und Gitterschnittwerte sowie eine gute  
Steinschlagbeständigkeit zeigen. Aber auch die  
übrigen technischen Eigenschaften wie Glanz, Über-  
30 lackierbarkeit u. ä. sollten auf einem möglichst  
hohen Niveau liegen, d. h. vergleichbar mit den  
Eigenschaftswerten sein, die beim Einsatz kon-  
ventioneller lösemittelhaltiger Basislackbeschich-  
tungs zusammensetzungen erzielt werden. Schließlich  
35 sollte das in Rede stehende Verfahren auch für den  
Bereich der Autoreparaturlackierung geeignet sein,  
d. h. sowohl die in dem Verfahren eingesetzte

- 1 Basis- als auch die Deckbeschichtungszusammen-  
setzung sollten bei möglichst niedrigen Temperatu-  
ren von im allgemeinen unter 100 °C, bevorzugt  
5 unter 80 °C , härter sein. Selbstverständlich  
sollte das Verfahren aber auch beispielsweise für  
die Serienlackierung, d. h. Härtebedingungen von  
> 100 °C, einsetzbar sein.
- 10 Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein  
Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen,  
schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf  
einer Substratoberfläche gelöst, bei welchem
- 15 1.) eine wasserverdünnbare Basislackbeschichtungs-  
zusammensetzung aufgebracht wird, die
- 20 a) mindestens ein wasserverdünnbares Bindemit-  
tel, ausgewählt aus der Gruppe der wasser-  
verdünnbaren Polyester, Polyurethane, Acry-  
latcopolymerisate, Aminoplaste, Pheno-  
plaste, Emulsionspolymerisate,
- b) metallische Pigmente sowie ggf. Farbpigmen-  
te und ggf. Füllstoffe,
- c) ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe sowie
- 25 d) bis zu 20 Gew.-% organische Lösungsmittel  
enthält,
- 2.) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammen-  
setzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche  
gebildet wird,
- 3.) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transpa-  
30 ranter Decklack aufgebracht wird, der ein  
Silylgruppen enthaltendes Polymerisat enthält,  
wobei das Polymerisat erhältlich ist durch  
Copolymerisation von

1 P<sub>1</sub>) 0,1 bis 40 Gew.-% ethylenisch ungesättigten  
 Silanmonomeren der allgemeinen Formel (I)



5 mit R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl, Acyl, Aralkyl mit 1 bis  
 10 C-Atomen

R<sup>2</sup> = organischer Rest mit polymerisierbarer  
 Doppelbindung

10 X = hydrolisierbare Gruppe

n = 1, 2 oder 3

15 P<sub>2</sub>) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%,  
 Monomeren mit mindestens 2  
 polymerisierbaren ethylenisch unge-  
 sättigten Doppelbindungen und

20 P<sub>3</sub>) 30 bis 90 Gew.-% ethylenisch ungesättigten  
 Monomeren ohne Gruppen mit aktivem  
 Wasserstoff,  
 wobei die Summe der Gewichtsanteile der Kompo-  
 nenten p<sub>1</sub> bis p<sub>3</sub> jeweils 100 Gew.-% beträgt,

25 4.) die Deckschicht zusammen mit der Basisschicht  
 gehärtet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem  
 die nach diesem Verfahren beschichteten Gegenstände.

30 Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß  
 die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen  
 Beschichtungen eine verbesserte Haftung, d. h. sehr  
 gute Erichsentiefungs- und Gitterschnittwerte sowie  
 35 gute Steinschlagbeständigkeit aufweisen und daß auch  
 die übrigen technischen Eigenschaften wie z. B. Glanz

- 1 und Überlackierbarkeit mit den unter Verwendung kon-  
ventioneller lösemittelhaltiger Basisbeschichtungszu-  
sammensetzungen erhältlichen Eigenschaften vergleich-  
bar sind. Vorteilhaft ist es ferner, daß auch bei  
5 niedrigen Einbrenntemperaturen der Deck- und Basis-  
schicht gute technische Eigenschaften der Beschich-  
tungen resultieren, so daß das erfindungsgemäße Ver-  
fahren auch für den Bereich der Autoreparaturlackie-  
rung geeignet ist. Vorteilhaft unter dem toxikolo-  
10 gischen Aspekt ist dabei besonders, daß der Klarlack  
isocyanatfrei ist.

Im folgenden werden nun zunächst die in dem erfin-  
dungsgemäßen Verfahren eingesetzte Basisbeschich-  
15 tungszusammensetzung und der eingesetzte Decklack nä-  
her erläutert.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte  
Decklack ist bekannt und in der internationalen Pa-  
tentanmeldung mit der internationalen Veröffent-  
20 lichungsnummer WO88/02010 beschrieben. Dieser feuch-  
tigkeitshärtende isocyanatfreie Decklack enthält als  
Bindemittel ein silylgruppenhaltiges Polymerisat, des  
weiteren organisches Lösungsmittel sowie übliche  
Hilfs- und Zusatzstoffe und einen Vernetzungskataly-  
25 sator.

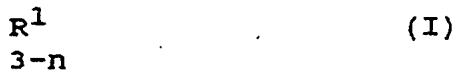
Das silylgruppenhaltige Polymerisat ist erhältlich  
durch Copolymerisation von



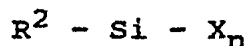
7

1

p<sub>1</sub>) 0,1 bis 40 Gew.-% ethylenisch ungesättigte  
Silanmonomere der allgemeinen Formel (I)



5



mit R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl, Acyl, Aralkyl mit 1 bis  
10 C-Atomen

R<sup>2</sup> = organischer Rest mit polymerisierbarer  
Doppelbindung

10

X = hydrolysierbare Gruppe

n = 1, 2 oder 3

15

p<sub>2</sub>) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%,  
Monomeren mit mindestens 2 polymerisierba-  
ren ethylenisch ungesättigten Doppelbindun-  
gen und

20

p<sub>3</sub>) 30 bis 90 Gew.-% ethylenisch ungesättigten  
Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasser-  
stoff,

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponen- ten  
p<sub>1</sub> bis p<sub>3</sub> jeweils 100 Gew.-% beträgt.

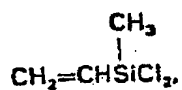
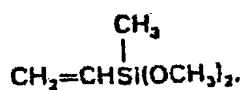
25

Beispiele für geeignete Silanmonomere p<sub>1</sub> sind fol-  
gende Verbindungen

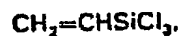
30

35

1



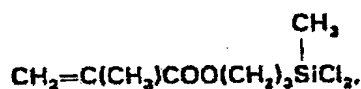
5



10



15



20



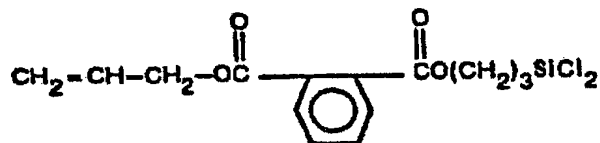
25



30



35

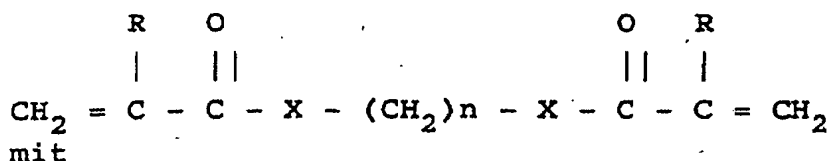


1 Besonders bevorzugt wird als Komponente  $p_1$

$\gamma$  - Methacryloxypropyltrimethoxysilan  
eingesetzt.

Als Komponente  $p_2$  können vorteilhaft Verbindungen

5 der allgemeinen Formel



10  $R = H, CH_3$  oder Alkyl

$X = O, NH, S$

$n = 2$  bis  $8$

verwendet werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat,

15 Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat und Trimethylolpropantrimethacrylat. Des weiteren ist auch Divinylbenzol als Komponente  $p_2$  geeignet. Selbstverständlich können auch Kombinationen dieser mehrfach ungesättigten Monomeren verwendet werden.

Weiterhin kann die Komponente  $p_2$  vorteilhaft eine mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder eine mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenen Alkohol veresterte, ungesättigte Monocarbonsäure sein.

25 Ferner kann vorteilhaft als Komponente  $p_2$  ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats und eines ungesättigten Alkohols oder eines Amins verwendet werden. Als Beispiel hierfür sei das Reaktionsprodukt aus einem Mol Hexamethylen-diisocyanat und zwei Mol Allylalkohol oder das Reaktionsprodukt aus Isophorondiisocyanat und Hydroxiethylacrylat genannt.

35 Eine weitere vorteilhafte Komponente  $p_2$  ist ein Di-

1 ester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylengly-  
kol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger  
als 1500, bevorzugt weniger als 1000, und Acrylsäure  
und/oder Methacrylsäure.

5

Als Komponente  $p_2$  kommen weiterhin Umsetzungspro-  
dukte aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierba-  
ren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung und Gly-  
cidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat sowie Um-  
10 setzungsprodukte von Dicarbonsäuren mit Glycidylacry-  
lat und/oder Glycidylmethacrylat in Frage. Derartige  
mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere sollten  
erfindungsgemäß jedoch nur in kleinen Anteilen einge-  
setzt werden, da sie Hydroxylgruppen enthalten, die  
15 mit den Silanmonomeren  $p_1$  reagieren können. Dies  
gilt auch für mehrfach ethylenisch ungesättigte Mono-  
mere, die aus Diepoxidverbindungen und ethylenisch  
ungesättigten Monomeren mit einer primären oder se-  
kundären Aminogruppe gebildet werden, da diese Pro-  
20 dukte ebenfalls Hydroxylgruppen enthalten.

Die Auswahl der ethylenisch ungesättigten Neutralmo-  
nomere (Komponente  $p_3$ ) ist nicht besonders kri-  
tisch. Diese können ausgewählt sein aus der Gruppe  
25 Styrol, Vinyltoluol, Alkylester der Acrylsäure und  
der Methacrylsäure, Alkoxyethylacrylate und Aryloxi-  
ethylacrylate und die entsprechenden Methacrylate so-  
wie Ester der Malein- und Fumarsäure. Beispiele hier-  
für sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat,  
30 Butylacrylat, Isopropylacrylat, Isobutylacrylat, Pen-  
tylacrylat, Isoamylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethyl-  
hexylacrylat, Octylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacry-  
lat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Hexadecylacrylat,  
Octadecylacrylat, Octadecenylacrylat, Pentylmethacry-  
35 lat, Isoamylmethacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylmeth-  
acrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Hexa-

1 decylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Butoxiethyl-  
acrylat, Butoxiethylmethacrylat, Methylmethacrylat,  
Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmeth-  
5 acrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclo-  
hexylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vi-  
nylacetat, Vinylchlorid und Phenoxiethylacrylat. Wei-  
tere Monomere können eingesetzt werden, sofern sie  
nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copolymeri-  
10 sats führen.

Um eine schnellere Wasseraufnahme bei der Vernetzung  
unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit zu ermög-  
lichen, ist es besonders vorteilhaft, wenn als zu-  
15 sätzliches Comonomer  $p_4$  zu den ethylenisch unge-  
sättigten Monomeren  $p_1$ ,  $p_2$  und  $p_3$  bis zu 10 Gew.-%,  
bezogen auf die Summe von  $p_1$  bis  $p_4$ , eines  
ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamids ver-  
wendet werden.

20 Geeignete Komponenten  $p_4$  sind beispielsweise Acryl-  
säureamid, Methylacrylsäureamid, Itakonsäuredi-  
amid,  $\alpha$ -Ethylacrylamid, Crotonsäureamid, Fumar-  
säureamid und Maleinsäurediamid.

25 Ggf. können bis zu 5 Gew.-% auch ethylenisch unge-  
sättigte Monomere mit einer Hydroxylgruppe, einer  
Carboxylgruppe oder einer Aminogruppe mit verwendet  
werden (Komponente  $p_5$ ). Beispiele für Hydroxyl-  
30 gruppen enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomere  
sind Hydroxialkylester der Acrylsäure und/oder Meth-  
acrylsäure, z. B. Hydroxiethylacrylat, Hydroxipropyl-  
acrylat, Hydroxibutylacrylat, Hydroxiamylacrylat, Hy-  
droxihexylacrylat, Hydroxiocetylacrylat und die ent-  
35 sprechenden Methacrylate. Komponente  $p_5$  kann auch  
ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hydroxiethylacry-  
lat und/oder Hydroxiethylmethacrylat und durch-

- 1 schnittlich 2 Mol  $\epsilon$ -Caprolacton sein. Komponente  $p_5$   
kann auch ein hydroxylgruppenhaltiger Ester der  
Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit einer sekundä-  
ren Hydroxylgruppe sein, wie beispielsweise 2-Hydro-  
5 xipropylacrylat, 2 Hydroxibutylacrylat, 3-Hydroxibu-  
tylacrylat und die entsprechenden Methacrylate. Als  
Hydroxylgruppen enthaltendes polymerisierbares Mono-  
mer ist auch ein Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure  
und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer  
10 Carbonsäure mit einem tertiären -Kohlenstoffatom ge-  
eignet. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Mono-  
mere mit einer Carboxylgruppe sind Methacrylsäure und  
Acrylsäure. Ein geeignetes ethylenisch ungesättigtes  
Monomer mit einer Aminogruppe ist N-tert.-Butylamino-  
15 ethylacrylat.

Die radikalische Polymerisation zur Herstellung der  
silylgruppenhaltigen Polymerisate wird in einem orga-  
nischen Lösungsmittel bei Temperaturen von  
20 80 - 130 °C, vorzugsweise bei 90 - 120 °C, durchge-  
führt. Vorteilhafterweise wird die radikalische Poly-  
merisation zur Herstellung des Silylgruppen enthal-  
tenden Polymerisats so durchgeführt, daß eine Lösung  
des Polymerisats mit einem Festkörper-Gehalt von  
25 40 - 65 Gew.-% resultiert.

Als Lösungsmittel für die radikalische Polymerisation  
kommen nichtreaktive Lösungsmittel, wie beispielswei-  
se Ester, Ether, Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ke-  
30 tone in Frage.

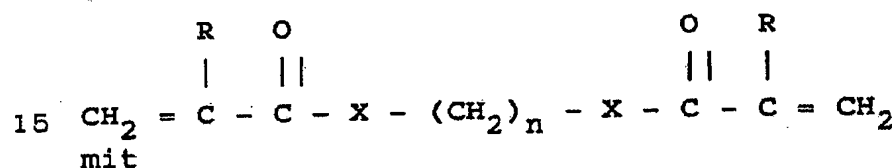
Die Polymerisationsreaktion wird in Gegenwart eines  
Initiators und in Gegenwart von mindestens 2 Gew.-%,  
bevorzugt von mindestens 4 Gew.-%, jeweils bezogen  
35 auf das Gesamtgewicht des Monomeren  $p_1$  bis  $p_5$ ,  
eines Polymerisationsreglers ohne aktive OH- oder

- 1 NH-Gruppen ausgeführt, wobei bevorzugt Mercaptosilane  
als Regler verwendet werden. Beispiele für geeignete  
Regler sind die in der internationalen Patentanmel-  
dung mit der internationalen Veröffentlichungsnummer  
5 WO88/02010 beschriebenen Verbindungen.

Es ergibt sich, daß des öfteren nur bestimmte Regler  
für bestimmte Kombinationen der zu polymerisierenden  
Monomeren  $p_1$  bis  $p_5$  geeignet sind.

10

Werden beispielsweise als Komponente  $p_2$  Diacrylate  
bzw. Dimethacrylate der allgemeinen Formel



R = H,  $\text{CH}_3$  oder Alkyl

X = O, NH, S

n = 2 bis 8

- 20 in einem Anteil von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf  
das Gesamtgewicht aller Monomeren, polymerisiert,  
sollte die Polymerisation unter Verwendung von mehr  
als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mono-  
meren, Mercaptoethyltriethoxisilan und /oder Mercap-  
topropylmethyldimethoxisilan, ggf. zusammen mit ande-  
25 ren Mercaptoverbindungen, in einem Temperaturbereich  
zwischen 100 °C und 120 °C ausgeführt werden.

- 30 Werden die zuvor genannten, mehrfach ethylenisch un-  
gesättigten Acrylat- bzw. Methacrylatverbindungen in  
einem Anteil von mindestens 15 Gew.-%, bezogen auf  
das Monomergewicht, copolymerisiert, sollten als  
Monomere ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff (Kompo-  
nente  $p_3$ ) vorwiegend Acrylatmonomere und/oder Meth-  
acrylatmonomere und/oder Maleinsäure- und/- oder Fu-  
35 marsäureester verwendet werden. Die Copolymerisation

- 1 sollte in Gegenwart von mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Monomergewicht, eines Mercaptosilans, bevorzugt Mercaptoethyltriethoxisilan oder Mercaptopropylmethyldimethoxisilan, ggf. zusammen mit anderen  
5 Mercaptoverbindungen, ausgeführt werden.

- Falls als Komponente  $p_2$  mehr als 10 Gew.-% Divinylaromaten, wie beispielsweise Divinylbenzol, zusammen mit den Monomeren  $p_1$ ,  $p_3$ , ggf.  $p_4$  und ggf.  $p_5$   
10 copolymerisiert werden, sollten als Regler vorzugsweise mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomergewicht, Mercaptoethyltriethoxisilan und/- oder Mercaptopropylmethyldimethoxisilan eingesetzt werden, um eine Gelierung des Copolymerisats zu verhindern.

- 15 Als Initiatoren kommen vorzugsweise Azoinitiatoren, wie beispielsweise Azobisisobutyronitril in Frage. Bei niedrigem Anteil am eingesetzten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren (Komponente  $p_2$ )  
20 können auch Peroxiester als Initiatoren verwendet werden. Als Beispiel hierfür sei tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat genannt. Selbstverständlich können auch Azo-Initiatoren mit reaktiven Silicongruppen verwendet werden. Diese werden in einem Anteil von  
25 0,01 bis 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der polymerisierbaren Monomeren eingesetzt.

- Beispiele für einsetzbare reaktive Silicongruppen enthalten Azoinitiatoren finden sich in EP-A-159 715  
30 und EP-A-159 716.

- Die Decklacke enthalten dieses silylgruppenhaltige Polymerisat üblicherweise in Mengen von 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt von 35 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Decklackes. Außer 15  
35 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, bezogen



- 1 auf das Gesamtgewicht des Decklacks eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel enthalten die Decklacke noch auf 100 Gew.-Teile des Polymerisats 0,01 bis 20 Gew.-Teile eines Vernetzungskatalysators, der erst
- 5 kurz vor der Applikation des Decklackes zugesetzt wird. Geeignete Vernetzungskatalysatoren sind beispielsweise Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure, Zinn-dibutyldilaurat, Zinndioctyldilaurat, Amine, beispielsweise aliphatische Diamine, wie Ethylendiamin,
- 10 Hexandiamin, aliphatische Polyamine, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, alicyclische Amine, wie Piperidin, Piperazin, aromatische Amine, Ethanolamin, Triethylamin, Diazabicyclooctan, Amidine wie Diazabicycloalkene, z. B. Diazabicyclononen, Diazabicycloundecen und niedermolekulare, basische Siloxane mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe wie z. B. 3-Aminopropyltriethoxisilan, 3-Aminopropyltrimethoxisilan, 3-Aminopropyltris-methoxy-ethoxy-ethoxisilan, 3-Aminopropylmethyl-diethoxisilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxisilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropylmethyl-dimethoxisilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxisilan, 3-Ureidopropyltriethoxisilan und 3, 4, 5-Dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxisilan; bevorzugt 3,
- 20 4, 5-Dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxisilan, weiterhin Alkali-Katalysatoren, wie beispielsweise Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid. Vorteilhafterweise werden 0,01 bis 10 Gew.-Teile des Katalysators auf 100 Gew.-Teile des Polymeren verwendet.
- 30 Als organische Zinnverbindungen, die als Vernetzungskatalysatoren einsetzbar sind, seien weiterhin Verbindungen mit Zinn-Schwefel-Einfach- oder Doppelbindungen genannt, wie

- 1 z. B.
- (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub> COO),
- (n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO),
- 5 (n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub>COO CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> OCO CH<sub>2</sub>S),
- (n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub> COO CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>OCO CH<sub>2</sub>S),
- (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub> COO C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-iso)<sub>2</sub>,
- (n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub> COO C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-n)<sub>2</sub>,
- (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> Sn(SCH<sub>2</sub>COO C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-iso)<sub>2</sub> und
- 10 (n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> Sn = S.

- Es sind auch Mischungen der obengenannten Zinn-Schwefel-Verbindungen mit Zinn-Verbindungen, wie beispielsweise mit Di-alkylzinndimaleaten, zur Katalysierung geeignet. Bevorzugt werden Mischungen von zinnorganischen Verbindungen, wie z.
- 15 B. zinndibutylidilaurat mit den oben genannten niedermolekularen, basischen Siloxanen und/oder thiolgruppenhaltigen Siloxanen, die mindestens eine hydrolysierbare Gruppe enthalten, wie z. B. 3-Mercaptopropyltriethoxisilan, 3-Mercaptopropylmethyl-dimethoxisilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxisilan.
- 20

Weitere ebenfalls geeignete Katalysatoren finden sich in EP-A-48461 und in EP-A-63753.

- 25 Schließlich können die Decklacke ggf. noch bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Decklackes, weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, wie z. B. Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, enthalten.
- 30 Die Herstellung der Decklacke erfolgt nach üblichen Methoden, indem das silylgruppenhaltige Polymerisat, organisches Lösungsmittel sowie Hilfs- und Zusatzstoffe durch Mischen und ggf. Dispergieren zu einer Überzugsmasse verarbeitet werden und kurz vor der Anwendung ein Vernetzungskatalysator
- 35 zugemischt wird.
- Aufgrund der niedrigen Härtungstemperaturen sind die beschriebenen Decklacke insbesondere für die Repara-

1 turlackierung von Autokarossern geeignet.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten  
5 wässrigen Basislackbeschichtungszusammensetzungen  
sind ebenfalls an sich bekannt und beispielsweise in  
der DE-OS 35 45 618, DE-OS 37 39 332, US-PS-  
4,558,090, US-PS 4,489,135, EP-A 89497, EP-A 38127,  
DE-OS 36 28 124, EP-A-158099, DE-OS 29 26 584, US-PS-  
10 4,719,132, EPA-A-195931 und DE-OS 33 21 180 beschrie-  
ben.

Bevorzugt werden wässrige Basisbeschichtungszusammen-  
setzungen eingesetzt, die als wasserverdünnbares Bin-  
demittel ein Polyurethanharz, ggf. in Kombination mit  
15 anderen wasserverdünnbaren Bindemitteln, enthalten.  
Das wasserverdünnbare Polyurethanharz weist dabei ei-  
ne Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g auf und ist her-  
stellbar, indem aus

- a) Diolen und/oder Polyolen
- 20 b) Diisocyanaten und
- c) Verbindungen, die zwei gegenüber NCO-Gruppen re-  
aktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein  
Teil der als Komponente (c) eingesetzten Ver-  
bindungen mindestens eine zur Anionenbildung  
25 befähigte Gruppe aufweist, die vor oder nach dem  
Einbau der Komponente c in das Polyurethanmolekül  
neutralisiert wird, ein endständige Isocyanat-  
gruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt  
wird, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend  
30 mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthal-  
tenden Polyol (d), vorzugsweise Triol, oder einem  
Polyamin und/oder Hydrazin umgesetzt werden.

1

Die Herstellung des aus den Komponenten a, b und c aufgebauten endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Zwischenproduktes und die Umsetzung dieses Zwischenproduktes mit dem Polyol bzw. Polyamin erfolgt nach gut bekannten Verfahren der Polyurethanchemie (vgl. z. B. Kunststoff-Handbuch), Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. G. Oertel, Carl Hanser Verlag München-Wien 1983). Die Umsetzungen werden bevorzugt bei Temperaturen bis zu 150 °C, besonders bevorzugt zwischen 50 und 130 °C, bevorzugt in Lösungsmitteln durchgeführt, die gegenüber Isocyanatgruppen inert und mit Wasser mischbar sind. Besonders gut geeignete Lösungsmittel sind Aceton und Methylethylketon. Die Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen kann vor, während oder nach der Synthese des Polyurethanharzes erfolgen. Die Mengen der einzelnen Komponenten werden so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen bzw. anderen reaktiven Gruppen zwischen 1,5 : 1,0 und 1,0 : 1,0, bevorzugt werden 1,4 und 1,2 zu 1,0, liegt.

Als Komponente a können prinzipiell alle bei der Herstellung von Bindemitteln auf Polyurethanbasis gebräuchlichen Diole und/oder Polyole eingesetzt werden.

Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedrigmolekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400 und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt. Vorteilhaft sind die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propan-

1 diol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexan-  
diol, Trimethylolpropan, Rizinusöl oder hydriertes  
Rizinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit,  
1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphe-  
5 nol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxipivalin-  
säure-neopentylglykolester, hydroxiethyliertes oder  
hydroxipropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol  
A und deren Mischungen.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhal-  
10 ten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linea-  
ren Polyols mit einer bevorzugten Hydroxylzahl von 30  
bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-%  
des gesamten Polyols können aus gesättigten und  
ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern mit  
15 einer Molmasse  $M_n$  von 400 bis 5000 bestehen. Als  
hochmolekulare Polyole sind geeignet aliphatische  
Polyetherdiole der allgemeinen Formel

$$H-(-O-(-CHR)_n-)_m-OH$$
 in der R = Wasserstoff oder  
ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen  
20 Substituenten versehener Alkylrest ist, wobei  $n = 2$   
bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und  $m = 2$  bis 100, bevorzugt  
5 bis 50, ist. Beispiele sind lineare oder verzweigte  
Polyetherdiole, wie Poly(oxiethylen)glykole, Poly-  
(oxipropylen)glykole und/oder Poly(oxibutylen)gly-  
25 kole. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine  
übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil  
sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen.  
Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxipropy-  
len)glykole im Molmassenbereich  $M_n$  von 400 bis 3000.  
30 Polyesterdiole werden durch Veresterung von orga-  
nischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit or-  
ganischen Diolen hergestellt oder leiten sich von ei-  
ner Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um ver-  
zweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in ge-  
ringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer  
35 höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbon-

- 1 säuren und Diole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diole sein.
- Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole
- 5 bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylcyclohexan. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2
- 10 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet
- 20 werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid oder das Addukt von
- 25 Maleinsäureanhydrid an ungesättigten Fettsäuren anwesend sein.

Die als Komponente a verwendbaren Polyesterpolyole können nach allgemein bekannten Methoden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihrer

30 Anhydride mit organischen Diolen hergestellt werden. Dabei können auch Säure- und/oder Hydroxylkomponenten mitverwendet werden, deren Funktionalität größer als 2 ist.

1

Es können Polyesterdiole, die sich von Lactonen ableiten, als Komponente a verwendet werden. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch Umsetzung von  $\epsilon$ -Caprolacton mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 3,169,945 beschrieben.

5

10

Ganz besonders bevorzugte Polyurethanharzbindemittel werden erhalten, wenn als Komponente a Polyesterpolyole eingesetzt werden, deren Säurekomponente zumindest zum Teil aus dimeren Fettsäuren besteht. Solche Bindemittel sind in der US-PS 4,423,179 beschrieben.

15

20

25

30

35

Als Komponente b können für die Herstellung der Polyurethandispersion beliebige organische Diisocyanate eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind Trimethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Pentamethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Propylen-diisocyanat, Ethylethylen-diisocyanat, 2,3-Dimethylethylen-diisocyanat, 1-Methyltrimethylen-diisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Bisphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexan.

Die als Komponente c eingesetzten Verbindungen enthalten als mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen vorzugsweise Hydroxylgruppen. Es können auch aminogruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Solche Verbindungen können aber einen negativen Einfluß auf

- 1 die Applikationseigenschaften der Beschichtungszusammensetzungen haben. Art und Menge von ggf. einzusetzenden aminogruppenhaltigen Verbindungen sind vom Durchschnittsfachmann durch einfach durchzuführende  
5 Routineuntersuchungen zu ermitteln.

Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulphonsäuregruppen in Betracht.

- 10 Als Beispiele für Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten, seien Dihydroxipropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxibernsteinsäure oder Dihydroxibenzosäure genannt.  
15

- Zur Neutralisation der anionischen Gruppen werden vorzugsweise tertiäre Amine verwendet, die keine mit Isocyanatgruppen reagierenden Gruppen aufweisen. Beispiele sind Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, N-Ethylmorpholin, Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen.  
20

- Als Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, jedoch frei von zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind, können beispielsweise niedermolekulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden.  
25

- Die Umsetzung des aus a, b und c gebildeten isocyanatgruppenhaltigen Zwischenproduktes mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol a wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Kettenverlängerungen und ggf. auch zu Verzweigungen der Bindemittelmoleküle kommt. Bei dieser Umsetzung muß  
30  
35 sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine ver-



- 1 netzten Produkte erhalten werden (vgl. z. B.  
US-PS-4,423,179).

- Als Beispiele für mindestens drei Hydroxylgruppen  
5 enthaltende Polyole d seien Trimethylolpropan, Glyce-  
rin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. ge-  
nannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt.

- Das aus den Komponenten a, b, c und d erhaltene Pro-  
10 dukt kann nach Neutralisierung der zur Anionenbildung  
befähigten Gruppen in eine wässrige Phase überführt  
werden. Die so erhaltene Bindemitteldispersion kann  
dann in die erfindungsgemäß verwendeten, wasserver-  
dünnbaren Basisbeschichtungszusammensetzungen inkor-  
15 poriert werden.

- Ganz besonders bevorzugte wasserverdünnbare Basisbe-  
schichtungszusammensetzungen werden erhalten, wenn  
die in der US-PS 4,423,179 offenbarten wasserverdünn-  
20 baren Polyurethane als Bindemittel eingesetzt werden.

- In vielen Fällen ist es wünschenswert, die Eigen-  
schaften der erhaltenen Überzüge durch Mitverwendung  
weiterer Bindemittelsysteme gezielt zu verbessern.

- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten, Polyurethanharze  
enthaltenden, Basisbeschichtungszusammensetzungen  
enthalten vorteilhafterweise als zusätzliche Binde-  
mittelkomponente ein wasserverdünnbares Melaminharz  
30 in einem Anteil von 1 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 30 bis  
70 Gew.-%, bezogen auf den Anteil des wasserverdünn-  
baren Polyurethanharzes.

- Wasserverdünnbare Melaminharze sind an sich bekannt  
35 und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt  
sich hierbei im allgemeinen um veretherte Melamin-

- 1 formaldehyd-Kondensationsprodukte. Ihre Wasser-  
löslichkeit hängt - abgesehen vom Kondensationsgrad,  
der möglichst niedrig sein soll, - von der Ver-  
etherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten  
5 Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe  
wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeu-  
tung haben die mit Methanol veretherten Melaminharze.  
Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch bu-  
tanolveretherte Melaminharze in wässriger Phase dis-  
10 pergiert werden.

15

20

25

30

35

1 Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das  
Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter  
Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre  
Carboxylgruppe nach Neutralisation wasserlöslich und können  
5 in den erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusam-  
mensetzungen enthalten sein.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere  
wasserlösliche oder wasserdispergierbare Aminoharze wie z.B.  
10 Harnstoffharze eingesetzt werden.

Wenn die Basisbeschichtungszusammensetzung ein Melaminharz  
enthält, kann sie vorteilhafterweise zusätzlich als weitere  
Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Polyesterharz  
15 und/oder ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthalten,  
wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu Polyester-/  
Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 beträgt und das Gewichtsverhält-  
nis Melaminharz plus Polyester und/oder Polyacrylatharz zu  
Polyurethanharz 4:1 bis 1:4, bevorzugt 2:1 bis 1:2, beson-  
20 ders bevorzugt 1,3:1 bis 1:1,3, beträgt.

Als wasserverdünnbare Polyesterharze werden vorzugsweise  
Hydroxylgruppen tragende Polyesterharze eingesetzt. Die  
erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterharze enthalten  
25 als solubilisierende Gruppen vorzugsweise Carboxylatgruppen.

Wasserverdünnbare Polyesterharze der oben beschriebenen  
Art sind an sich bekannt und können durch Umsetzung von  
mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbon-  
30 säureanhydriden hergestellt werden.

Bevorzugt werden Polyesterharze mit einer mittleren Funk-  
tionalität pro Molekül von 2,5 bis 10 und mit einem mitt-  
leren Kondensationsgrad pro Molekül von 10 bis 25 einge-  
35 setzt. Der Kondensationsgrad gibt die Summe der Monomer-  
bausteine in der Kette des Polymermoleküls an.

- 1 Die eingesetzten Polyesterharze weisen bevorzugt eine Säurezahl von höchstens 30 und eine Hydroxylzahl von höchstens 150 auf.
- 5 Für die Synthese der Polyesterharze bevorzugte Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül
- 10 oder deren veresterungsfähige Derivate (z.B. Anhydride oder Ester), z.B. Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Fumarsäure und Maleinsäure. Phthalsäureanhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente. Die Polyesterharze sollen nicht mehr als 20 Mol-%, bezogen auf die einkondensierten Polycarbonsäurereste, Fumar- und Maleinsäurereste enthalten.
- 20

- Für die Synthese der Polyester bevorzugte Polyole sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen,
- 25 und 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, an nicht-aromatische C-Atome gebundene OH-Gruppen pro Molekül, z.B. Glykole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3 und -1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, 2,2-Trimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-
- 30 1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, 1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl-)cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; Dimethylolpropionsäure, oxalkylierte Bisphenole mit zwei C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Oxalkylgruppen pro Molekül, perhydrierte
- 35 Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethylol-ethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit; kettenabbrechende einwertige Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoff-

1 atomen wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, Hydroxypivalinsäure. Die gebräuchlichsten Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.

5 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyesterharze können auch mit Monocarbonsäure und Monoalkoholen modifiziert sein.

10 Als Beispiele für Monocarbonsäuren werden Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Hexahydrobenzoesäure und Abietinsäure genannt.

15 Als Beispiele für Monoalkohole werden Methanol, Propanol, Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol und Benzylalkohol genannt.

Es ist auch möglich, bis zu 25 % der Esterbindungen durch Urethanbindungen zu ersetzen.

20 Bevorzugte Polyacrylatharze erhält man durch Copolymerisation von Vinyl- bzw. Vinylidenmonomeren, wie z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, (Meth-)Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, Acryl- und Methacrylsäurealkylester mit  
25 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, beispielsweise Ethylacrylat, Methylacrylat, n- bzw. iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- bzw. iso-Propylmethacrylat,  
30 Butylmethacrylat, Isooctylmethacrylat und ggf. Mischungen derselben; Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. 2-Hydroxyethyl(meth-)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth-)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth-)acrylat; Trimethylolpropanmono(meth-)acrylat, Pentaerythrit-  
35 mono(meth-)acrylat und deren Ester mit Fettsäuren, Diester der Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente; Acrylnitril, (Meth)acrylsäureamid, Vinylester von Alkanmonocarbonsäuren

- 1 mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Mischungen der genannten Monomeren, N-Methoximethyl(meth)acrylsäureamid.
  - 5 Bevorzugte Monomere sind Styrol und (Meth)Acrylsäurealkylester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, das Veresterungsprodukt aus Fettsäure und Hydroxyalkylacrylaten und deren Mischungen.
  - 10 Als wasserverdünnbare Polyether werden bevorzugt lineare oder verzweigte hydroxylgruppenhaltige Polyether eingesetzt. Als Beispiele seien Poly(oxipropylen)glykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 1000, bevorzugt von 600 bis 900, genannt.
  - 15 Als Vernetzungsmittel können blockierte Polyisocyanate eingesetzt werden.
- Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten
- 20 Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, wasserverdünnbare Bindemittelbestandteile.

#### Pigmente

- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten metallische Pigmente, bevorzugt Aluminiumplättchenpigmente, die auch wie in der DE-OS 36 36 183 beschrieben, vorbehandelt sein
  - 30 können.
- Die Aluminiumplättchenpigmente können auch zusammen mit Farbpigmenten eingesetzt werden. In diesem Fall wird Art und Menge der Farbpigmente so gewählt, daß
- 35 der erwünschte Metalleffekt nicht unterdrückt wird.

- 1 Es können auch mit Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen (z. B. Mica) als Effektpigmente in Kombination mit Aluminiumplättchenpigmenten eingesetzt werden.

5

Der Pigmentgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen beträgt - bezogen auf den Gesamtbindemittelfestkörper - im allgemeinen bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 18 Gew.-%.

10

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfestkörper, eines oder mehrerer Verdickungsmittel.

- 15 Als Verdickungsmittel werden dabei oft Schichtsilikate, vor allem Natrium-Magnesium-Silikatverbindungen vom Typ Montmorillonit eingesetzt (vgl. z. B. H. Kittel, Lehrbuch der Beschichtungen, Band II, Seite 340 und Band III, Seiten 272 - 274; Verlag W. A. Colomb 1974, 1976). Weiterhin wirken als Verdickungsmittel auch wasserlösliche Celluloseether wie Hydroxiethylcellulose, Methylcellulose, Carboximethylcellulose
- 20 sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkende Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid - oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate
- 25 oder auch hydrophob modifizierte ethoxilierte Urethane oder Polyacrylate. Ebenso können auch Polymermikroteilchen eingesetzt werden, wie dies z. B. in der EP-A-38127 offenbart ist.

35

1

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen können auch weitere übliche Zusätze wie Füllstoffe, Hilfsstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, 5 Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufsmittel, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basisbeschichtungszusammensetzung, enthalten.

10 Geeignete Füllstoffe sind z. B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern, organische Fasern und dergleichen.

15 Die Herstellung der Basisbeschichtungszusammensetzungen wird folgendermaßen durchgeführt:  
Enthält die Basisbeschichtungszusammensetzung als wasserverdünnbares Bindemittel ein wasserverdünnbares Polyurethanharz, so wird zunächst aus den obengenannten Komponenten a, b, c und d eine feinteilige wässrige Polyurethandispersion hergestellt. Die Umsetzung der Komponenten miteinander erfolgt nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (s. o.).  
20 Hierbei werden zunächst das Polyether- oder Polyesterdiol, das Diisocyanat und die gegenüber Isocyanatgruppen bifunktionellen Komponenten c in organischen Lösemitteln miteinander umgesetzt, nachdem zuvor die zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente c mit einem tertiären Amin neutralisiert worden sind. Bei der Umsetzung können zunächst die  
30 Komponenten a und b miteinander zur Reaktion gebracht und danach die weitere Umsetzung mit c durchgeführt werden, oder es können die genannten Komponenten gleichzeitig eingesetzt werden. Hierauf wird das erhaltene Produkt in eine zumindest überwiegend wässrige Phase überführt und die Reaktion der noch vorhan-

35



1 denen Isocyanatgruppen mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol d, vorzugsweise Triol oder Amin, durchgeführt. Danach wird der  
5 pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion auf einen Wert zwischen 6 und 9 eingestellt.

Bei Verwendung anderer, wasserverdünnbarer Bindemittel für die Basisbeschichtungszusammensetzung wird  
10 ebenfalls zunächst eine wässrige Dispersion des jeweiligen Harzes hergestellt.

In diese Bindemitteldispersion werden nun die übrigen Bestandteile, wie z. B. zusätzliche Bindemittel, Aluminiumplättchenpigmente, ggf. Farbpigmente, organische Lösungsmittel, Verdickungsmittel und andere Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet.  
15 Abschließend wird erneut der pH-Wert kontrolliert und ggf. auf einen Wert von 6 bis 9, vorzugsweise 7,0 bis 8,5, durch Zugabe eines Amins, wie z. B. Triethylamin, Dimethylethanolamin und N-Ethylmorpholin, eingestellt. Weiterhin werden der Festkörpergehalt und die Viskosität auf den jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßte Werte eingestellt. Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der Regel einen  
20 Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-% auf. Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.-%, der an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.  
25  
30

Nach Applikation der Basisbeschichtungszusammensetzung wird, bevorzugt nach einer kurzen Abluftzeit ohne Brennschritt, mit der oben beschriebenen transparenten Deckschichtzusammensetzung overlackiert. Anschließend wird die Basisschicht zusammen mit der  
35

1 Deckschicht eingebrannt (naß-in-naß-Verfahren). Diese  
Aushärtung der Basis- und der Deckschicht erfolgt üb-  
licherweise bei einer Temperatur unterhalb von  
5 100 °C, bevorzugt unterhalb von 80 °C, im Falle der  
Autoreparaturlackierung. Ansonsten erfolgt die Aus-  
härtung üblicherweise bei einer Temperatur zwischen  
100 und 150 °C und einer Zeit zwischen 15 und 30 min.  
Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vor-  
10 behandelte Metallsubstrate in Frage; es können aber  
auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere  
Substrate, wie z. B. Holz, Kunststoffe usw. mit der  
Basecoat/Clearcoat-Beschichtung überzogen werden. Die  
Trockenfilmschichtdicken der resultierenden Basis-  
15 schicht liegen im allgemeinen zwischen 8 und 20  $\mu\text{m}$ ,  
die der Deckschicht üblicherweise zwischen 20  
und 60  $\mu\text{m}$ .

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher  
erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze  
20 sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas  
anderes festgestellt wird.

1. Herstellung eines silylgruppenhaltigen Copolymerisates

25 In den folgenden Beispielen wurden die Festkör-  
perwerte in einem Umluftofen nach 2 Stunden bei  
100 °C bestimmt. Die Viskositäten wurden auf ei-  
nem Kegel-Platte-Viskosimeter (ICI-Viskosimeter)  
30 bei 23 °C bestimmt.

Die Anteile der einzelnen Monomeren, Lösemittel-  
mengen, Initiator- und Reglermengen sowie Poly-  
merisationstemperatur und Bindemitteldaten sind  
35 aus der Tabelle 1 ersichtlich. Die Herstellung  
der Acrylate erfolgte in Standardapparaten (2 Li-  
ter Glasreaktoren) mit Rührer, Rückflußkühler und

1 Zulaufgefäßen. Als Lösemittel wurde eine  
1:1-Mischung aus Xylol und 1-Methoxypropyl-2-ace-  
tat verwendet. Das Lösemittelgemisch wurde vorge-  
legt, ein Teil wurde zum Lösen des Initiators  
5 verwendet. Als Initiator wurde Azobis(isovalero-  
nitril) verwendet. Als Polymerisationsregler wur-  
de 3-Mercaptopropylmethyldimethoxisilan einge-  
setzt.

10 Das Lösemittelgemisch wurde auf die angegebene  
Polymerisationstemperatur aufgeheizt, die Tempe-  
ratur wurde während der ganzen Polymerisations-  
zeit gehalten. Die angegebene Monomerenmischung  
(incl. Regler) und Initiatorlösung wurden ge-  
15 trennt zudosiert.

Die Zulaufzeiten betrugen bei der Monomeren-  
mischung (incl. Regler) 3 Stunden, bei der Ini-  
tiatorlösung 3,5 Stunden, wobei mit den beiden  
20 Zuäufen gleichzeitig begonnen wurde; der Zulauf  
erfolgte gleichmäßig über die  
angegebene Zeit, nach Ende des Initiatorzulaufs  
wurde noch 2 Stunden bei der angegebenen Polyme-  
risationstemperatur nachpolymerisiert. Die Mengen  
25 an Monomeren, Lösemittel etc. sind in T = Ge-  
wichtsteilen angegeben.

30

35

1

Tabelle 1

5	Beispiel Nr.	1
	Lösemittelvorlage <sup>1)</sup>	1002 T
	$\gamma$ -Methacryloxi- propyltrimethoxisilan	300 T
	Hexandioldiacrylat	200 T
	Methylmethacrylat	200 T
10	tert.-Butylacrylat	100 T
	n-Butylacrylat	100 T
	Cyclohexylmethacrylat	100 T
	Regler <sup>2)</sup>	80 T
	Initiator <sup>3)</sup>	26 T
15	Lösemittel für Init. <sup>1)</sup>	104 T
	Polymerisationstemp.	110 °C
	Festkörper	49 %
	Visk. (dPa.s)	2
20	<sup>4)</sup> $\bar{M}_n$	3000
	<sup>4)</sup> $\bar{M}_w$	65000
	1) 1:1 Mischung von Xylol und Methoxipropylacetat	
	2) 3-Mercaptopropylmethyldimethoxisilan	
25	3) Azobis(isovaleronitril)	
	4) Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte erfolgte gelpermeationschromatographisch gegen Polystyrol-Standard	

## 30 2. Herstellung eines Klarlackes

35 Aus 76,0 Teilen des oben beschriebenen silylgruppenhaltigen Copolymerisats, 4,0 Teilen einer 0,006%igen Lösung eines Polysiloxanpolyethers in Solvesso<sup>®</sup> 100, 8,0 Teilen Butylglykolacetat, 1,0 Teilen eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (Handelsprodukt "Tinuvin 292" der

1 Firma Ciba Geigy), 1,0 Teilen eines weiteren handelsüb-  
lichen Lichtschutzmittels (Handelsprodukt "Tinu-  
vin 1130" der Firma  
Ciba Geigy), 5,0 Teilen Butanol und 5 Teilen Bu-  
5 tylacetat wird ein Klarlack hergestellt, indem  
die einzelnen Komponenten nacheinander mit einem  
Dissolver verrührt werden.  
Anschließend werden 8,0 Teile einer Verdünnung  
bestehend aus 50 Gew.-% Butylacetat, 10 Gew.-%  
10 Benzin mit einem Siedebereich von 135 bis 180 °C,  
15 Gew.-% Xylol, 15 Gew.-% Solvent Naphta<sup>®</sup>, 5  
Gew.-% Methoxipropylacetat und 5 Gew.-% Butylgly-  
kolacetat zugegeben. Als Katalysatoren werden 3  
Teile einer 10 %igen butanolischen Lösung von Di-  
15 butylzinndilaurat, 1,5 Teile 4,5-Dihydro-  
1-[3-(triethoxisilyl)-propyl]-imidazol und 10  
Teile einer 1 %igen Lösung von  $\gamma$ -Mercaptopropyl-  
trimethoxisilan in Xylol eingesetzt.

20

25

30

35

1 3. Herstellung einer wasserverdünnbaren Basisbe-  
schichtungszusammensetzung

5 Zur Herstellung einer Polyurethan-Dispersion wer-  
den zunächst 570 g eines handelsüblichen aus Ca-  
prolacton und einem Glykol hergestellten Poly-  
esters mit einer Hydroxylzahl von 196 bei 100 °C  
1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80 °C werden  
10 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugege-  
ben und bei 90 °C so lange gerührt, bis der Iso-  
cyanatgehalt 7,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-  
einwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60 °C wird  
eine Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und  
15 50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zu-  
gegeben und 1 Stunde bei 90 °C gerührt. Die er-  
haltene Masse wird unter intensivem Rühren in  
1840 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Zu  
der erhaltenen Dispersion werden unter intensivem  
Rühren innerhalb von 20 Minuten 86 g einer 15 %-  
20 igen Hydrazinlösung zugegeben. Die resultierende,  
sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörper-  
gehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 27 Se-  
kunden im DIN-Becher 4.

25 Der verwendete wasserlösliche Polyester wird fol-  
gendermaßen hergestellt:

30 In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem  
Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausge-  
stattet ist, werden 832 Gew.-Teile Neopentylgly-  
kol eingewogen und zum Schmelzen gebracht. Es  
werden 664 Gew.-Teile Isophthalsäure zugegeben.  
Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolon-  
nenkopftemperatur 100 °C nicht übersteigt. Es  
35 wird bei maximal 220 °C so lange verestert, bis  
eine Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abküh-

1 len auf 180 °C werden 384 Gew.-Teile Trimellith-  
säureanhydrid zugegeben und weiter verestert, bis  
eine Säurezahl von 39 erreicht ist. Es wird mit  
425 Gew.-Teilen Butanol verdünnt.

5 Die wasserverdünnbare Basisbeschichtungszusammen-  
setzung wird hergestellt, indem 35 Teile Ver-  
dickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Si-  
likates mit Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser) un-  
10 ter Rühren mit 30 Teilen der oben beschriebenen  
Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörpergehalt  
von 35 % versetzt werden. Unter weiterem Rühren  
werden 5 Teile des oben beschriebenen Polyesters  
(Festkörpergehalt 80 %), 0,5 Teile Dimethyletha-  
15 nolamin, 5 Teile eines handelsüblichen methanol-  
veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzes (Festkör-  
pergehalt 70 % in Wasser), 5 Teile einer handels-  
üblichen Aluminium-Pigmentpaste (65 %ig in Was-  
ser, durchschnittlicher Teilchendurchmesser  
20 10,um), 8 Teile Butylglykol und 11,5 Teile ent-  
ionisiertes Wasser zugegeben. Nachdem 30 Minuten  
gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Viskosi-  
tät von 14 - 15 s Auslaufzeit im DIN 4-Becher  
eingestellt.

25

#### Beispiel 1

Zunächst wurden phosphatierte Stahlbleche (Bonder  
132) mit der oben beschriebenen wasserverdünnba-  
ren Basisbeschichtungszusammensetzung beschichtet  
30 (Trockenfilmschichtdicke 18,um). Nach einer  
kurzen Ablüftzeit von 35 min wurde der oben be-  
schriebene Klarlack appliziert (Trockenfilm-  
schichtdicke 50,um). Nach einer kurzen Ablüft-  
zeit von 10 min wurde dann die Deckschicht zusam-  
35 men mit der Basisschicht bei verschiedenen Bedin-

1 gungen getrocknet. Und zwar wurden einige Über-  
züge durch Aufbewahrung der Bleche während einer  
Zeit von 4 h bei Raumtemperatur, andere durch La-  
5 gerung bei 130 °C während 30 min und anschließen-  
de Lagerung der Bleche bei Raumtemperatur ge-  
trocknet. Danach erfolgte die Prüfung der tech-  
nischen Eigenschaften der resultierenden Be-  
schichtungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2  
dargestellt.

10 Außerdem wurde untersucht, nach welcher Zeitdauer  
der Aufbewah-  
rung der beschichteten Bleche bei Raumtemperatur  
ohne Erwärmung im Anschluß an die Beschichtung  
die Staubtrockenheit und Klebefreiheit der Be-  
15 schichtungen gegeben ist. Die Ergebnisse dieser  
Untersuchungen sind ebenfalls in Tabelle 2 darge-  
stellt.

#### Vergleichsbeispiel 1

20 Zum Vergleich wurde der Klarlack wie in der Pa-  
tentanmeldung mit der internationalen Veröffent-  
lichungsnummer WO88/02010 beschrieben auf einen  
konventionellen lösemittelhaltigen Basislack  
25 appliziert.

Es wurden dabei bekannte, übliche konventionelle  
Basislacke auf Basis von 15 bis 25 Gew.-% Binde-  
mittel, 0,5 bis 22 Gew.-% Pigmenten (incl. Metal-  
lic- und Effektpigmenten) sowie 68 bis 82 Gew.-%  
30 Lösungsmittel eingesetzt, wobei das Bindemittel  
eine Mischung aus 20 bis 30 Gew.-% CAB, 35 bis  
40 Gew.-% (Butyryl, 0,8 bis 1,8 Gew.-% Hydroxyl,  
Viskosität 50 - 5000 mPas), 45 bis 60 Gew.-% Po-  
lyester, 7 bis 20 Gew.-% Melaminharz und 5 bis  
35 10 Gew.-% Polyethylen- oder copolymerisiertes Po-  
lyethylen-Wachs mit einem Schmelzpunkt von 90 bis



1 120°C und das Lösungsmittel eine Mischung aus 50  
bis 65 Gew.-% Butylacetat, 15 bis 30 Gew.-% Xy-  
5 lol, 5 bis 10 Gew.-% Butylglykolacetat und 5 bis  
15 Gew.-% Butanol ist und die Summe der Gewichts-  
anteile der Bindemittelbestandteile und die Summe  
der Gewichtsanteile der Lösemittelbestandteile  
jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Der Polyester ist auf Basis Phthalsäure, Adipin-  
säure, Neopentylglykol und Trimethylolpropan auf-  
10 gebaut und weist eine Säurezahl (fest) von 5 bis  
20 mgKOH/g, eine OH-Zahl (fest) von 130 bis  
170 mgKOH/g und ein zahlenmittleres Molekularge-  
wicht von 1200 - 2500 auf. Als Melaminharz wird  
ein isobutylverethertes Melaminformaldehydharz  
15 mit einer Viskosität von 200 - 2000 mPas (23°C,  
55%ige Lösung) eingesetzt. Diese lösemittelhalti-  
gen Basislacke wurden entsprechend einer Trocken-  
filmschichtdicke von 16,um appliziert und nach  
einer kurzen Ablüftzeit von 15 min mit dem oben  
20 beschriebenen Klarlack überlackiert (Trockenfilm-  
schichtdicke 45,um). Nach einer kurzen Ablüft-  
zeit von 20 min wurde dann die Deckschicht zusam-  
men mit der Basisschicht analog zu Beispiel 1 un-  
ter verschiedenen Bedingungen getrocknet und die  
25 resultierende Beschichtung analog Beispiel 1 ge-  
prüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 darge-  
stellt.

30

35

Tabelle 2: Eigenschaftsniveau der Beschichtungen

Beispiel 1      Vergleichs-  
beispiel 1

---

	Klebefreiheit nach	< 3 h	< 3 h
10	Staubtrockenheit nach	< 2 h	< 2 h
	Glanz (20 °) nach 2 Tagen	83	85
15	DOI <sup>1)</sup> nach 2 Tagen	75	77
	Ericksen-Tiefung (mm) DIN 53156 nach 7 Tagen	7	4
20	Steinschlag-Best. <sup>2)</sup> nach 7 Tagen	4	6
	Gitterschnitt nach 7 Tagen	Gt 0-1	Gt 4
25	Benzintest nach 2 Tagen <sup>3)</sup>	3/3	3/3
30	1) Bestimmt gemäß Vorschrift 6/77 im Manual Hunter- lab D47R6F Dorigon, Reston Virginia, USA, der Firma Hunter associates Laboratory Inc.		
	2) Bestimmt nach der VW-Prüfvorschrift 3.14.3 durch Beschuß der beschichteten Stahlbleche mit 2 x 500 g Stahlschrot, Druck 3 bar		

1

- 3) Mit handelsüblichem Superbenzin getränkte Filzplättchen(Ø 5 cm) werden für 5 min abgedeckt auf dem Film belassen. Anschließend wird die Markierung (3 = keine Markierung; 0 = deutliche Markierung) und die Erweichung des Films ( 3 = keine Erweichung; 0 = deutliche Erweichung) beurteilt.

5

10

15

20

25

30

35

1

Patentansprüche:

5 1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchen

- 10 1.) eine wasserverdünnbare Basislackbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird, die
- a) mindestens ein wasserverdünnbares Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe der wasserverdünnbaren Polyester, Polyurethane, Acrylatcopolymerisate, Aminoplaste, Phenoplaste, Emulsionspolymerisate,
- 15 b) metallische Pigmente sowie ggf. Farbpigmente und ggf. Füllstoffe,
- c) ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe sowie
- d) bis zu 20 Gew.-% organische Lösungsmittel enthält,

20

2.) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,

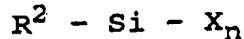
25

3.) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird, der ein Silylgruppen enthaltendes Polymerisat enthält, wobei das Polymerisat erhältlich ist durch Copolymerisation von

30

35

p<sub>1</sub>) 0,1 bis 40 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Silanmonomere der allgemeinen Formel (I)



mit  $R^1$  = Alkyl, Aryl, Acyl, Aralkyl mit 1 bis 10 C-Atomen

$R^2$  = organischer Rest mit polymerisierbarer Doppelbindung

X = hydrolisierbare Gruppe

n = 1, 2 oder 3

p<sub>2</sub>) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens 2 polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und

p<sub>3</sub>) 30 bis 90 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren ohne Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten p<sub>1</sub> bis p<sub>3</sub> jeweils 100 Gew.-% beträgt,

4.) die Deckschicht zusammen mit der Basischicht gehärtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wasserverdünnbare Basislackbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird, die als wasserverdünnbares Bindemittel ein wasserverdünnbares Polyurethanharz enthält, das eine Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, aufweist und her-

- 1 stellbar ist, indem aus
- 5 a) Diolen und/oder Polyolen  
b) Diisocyanaten und  
c) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanat-
- 10 gruppen reaktive Gruppe enthalten, wobei zu-  
mindest ein Teil der als Komponente (c) ein-  
gesetzten Verbindungen mindestens eine zur  
Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die  
vor oder nach dem Einbau der Komponente c in  
das Polyurethanmolekül neutralisiert wird, ein  
endständige Isocyanatgruppen aufweisendes  
Zwischenprodukt hergestellt worden ist, des-  
sen freie Isocyanatgruppen anschließend mit  
15 einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthal-  
tenden Polyol (d) vorzugsweise Triol oder ei-  
nem Polyamin und/oder Hydrazin, umgesetzt  
wurden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung  
als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasser-  
verdünbares Melaminharz in einem Anteil von 1  
bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%,  
25 bezogen auf den Anteil des wasserverdünnbaren  
Polyurethanharzes, enthält.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung  
als weitere Bindemittelkomponente ein wasserver-  
dünbares Polyesterharz und/oder ein wasserver-  
dünbares Polyacrylatharz enthält, wobei das Ge-  
wichtsverhältnis Melaminharz zu Polyesterharz  
und/oder Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 beträgt und  
das Gewichtsverhältnis Melaminharz plus Poly-  
35 ester- und/ oder Polyacrylatharz zu Polyurethan-  
harz 4:1 bis 1:4, bevorzugt 2:1 bis 1:2, beson-

1

ders bevorzugt 1,3:1 bis 1:1,3, beträgt.

5

10

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als zusätzliche Bindemittelkomponente ein blockiertes Polyisocyanat zusammen mit einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem wasserverdünnbaren Polyacrylatharz enthält und das Gewichtsverhältnis Polyisocyanat plus Polyester- und/oder Polyacrylatharz zu Polyurethanharz 4:1 bis 1:4, bevorzugt 2:1 bis 1:2, beträgt.

15

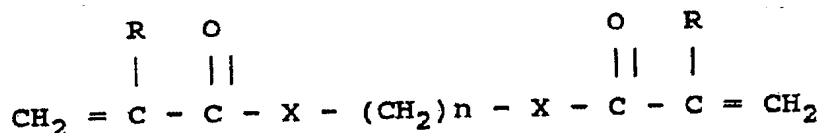
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein transparenter Decklack aufgebracht wird, der ein Silylgruppen enthaltendes Polymerisat enthält, bei dessen Herstellung als Komponente  $p_1$   $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxisilan verwendet wurde.

20

25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein transparenter Decklack aufgebracht wird, der ein Silylgruppen enthaltendes Polymerisat enthält, bei dessen Herstellung als Komponente  $p_2$  Monomere der allgemeinen Formel (II)

30



mit

R = H, CH<sub>3</sub> oder Alkyl

X = O, NH, S

n = 2 bis 8

35

1

oder Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, bevorzugt weniger als 1000, und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt werden.

5

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht zusammen mit der Basisschicht bei Temperaturen von unter 100 °C, bevorzugt von unter 80 °C, gehärtet wird.

15

9. Mit einer Basis- und transparenten Deckschicht beschichteter Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhalten wurde.

20

25

30

35



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. **PCT/EP 90/02256**

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="font-size: 1.2em; margin-top: 10px;">Int. Cl.<sup>5</sup>    <b>B 05 D 7/26, C 09 D 5/02</b></div>														
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched :</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">Classification System</td> <td style="width: 50%; border: none;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding: 10px;">Int. Cl.<sup>5</sup></td> <td style="border: none; padding: 10px;">B 05 D; C 09 D</td> </tr> </table> <div style="font-size: 0.8em; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *</div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. <sup>5</sup>	B 05 D; C 09 D								
Classification System	Classification Symbols													
Int. Cl. <sup>5</sup>	B 05 D; C 09 D													
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> * <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>US, A, 4499151 (DOWBENKO ET AL) 12 February 1985, see claims 17,24 <div style="text-align: center;">---</div></td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>WO, A1, 8802010 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 24 March 1988, see page 6, line 1 - line 30; page 18, line 9 - line 14 <div style="text-align: center;">---</div></td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>US, A, 4558090 (DREXLER ET AL) 10 December 1985, see claim 1 <div style="text-align: center;">-----</div></td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	US, A, 4499151 (DOWBENKO ET AL) 12 February 1985, see claims 17,24 <div style="text-align: center;">---</div>	1	A	WO, A1, 8802010 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 24 March 1988, see page 6, line 1 - line 30; page 18, line 9 - line 14 <div style="text-align: center;">---</div>	1	A	US, A, 4558090 (DREXLER ET AL) 10 December 1985, see claim 1 <div style="text-align: center;">-----</div>	1
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>												
A	US, A, 4499151 (DOWBENKO ET AL) 12 February 1985, see claims 17,24 <div style="text-align: center;">---</div>	1												
A	WO, A1, 8802010 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 24 March 1988, see page 6, line 1 - line 30; page 18, line 9 - line 14 <div style="text-align: center;">---</div>	1												
A	US, A, 4558090 (DREXLER ET AL) 10 December 1985, see claim 1 <div style="text-align: center;">-----</div>	1												
* Special categories of cited documents: <sup>10</sup> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family												
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">Date of the Actual Completion of the International Search <b>22 March 1991 (22.03.91)</b></td> <td style="width: 50%; border: none;">Date of Mailing of this International Search Report <b>8 April 1991 (08.04.91)</b></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">International Searching Authority <b>European Patent Office</b></td> <td style="border: none;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <b>22 March 1991 (22.03.91)</b>	Date of Mailing of this International Search Report <b>8 April 1991 (08.04.91)</b>	International Searching Authority <b>European Patent Office</b>	Signature of Authorized Officer								
Date of the Actual Completion of the International Search <b>22 March 1991 (22.03.91)</b>	Date of Mailing of this International Search Report <b>8 April 1991 (08.04.91)</b>													
International Searching Authority <b>European Patent Office</b>	Signature of Authorized Officer													

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 90/02256**

SA 43154

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/02/91  
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4499151	12/02/85	AU-B- 553038	03/07/86
		AU-D- 3481984	08/05/86
		US-A- 4499150	12/02/85
WO-A1- 8802010	24/03/88	AU-D- 7877787	07/04/88
		DE-A- 3630793	24/03/88
		EP-A- 0263306	13/04/88
		EP-A-B- 0324747	26/07/89
		JP-T- 1502342	17/08/89
		ZA-A- 8706577	07/03/88
US-A- 4558090	10/12/85	AU-B- 558198	22/01/87
		AU-D- 1170383	22/09/83
		CA-A- 1224586	21/07/87
		DE-A- 3210051	29/09/83
		EP-A-B- 0089497	28/09/83
		JP-A- 58168664	05/10/83
		US-A- 4489135	18/12/84

For more details about this annex: see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

EPO FORM P0478

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/02256

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben.) <sup>6</sup> Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. <sup>5</sup> <b>B 05 D 7/26, C 09 D 5/02</b>		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem Int.Cl. <sup>5</sup>	Klassifikationssymbole <b>B 05 D; C 09 D</b>	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	US, A, 4499151 (DOWBENKO ET AL) 12 Februar 1985, siehe Ansprüche 17,24 <div style="text-align: center;">--</div>	1
A	WO, A1, 8802010 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 24 März 1988, siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 30; Seite 18, Zeile 9 - Zeile 14 <div style="text-align: center;">--</div>	1
A	US, A, 4558090 (DREXLER ET AL) 10 Dezember 1985, siehe Anspruch 1 <div style="text-align: center;">--</div> <div style="text-align: center;">-----</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>22. März 1991</b>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>- 8. 04. 91</b>
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;"><b>Europäisches Patentamt</b></div>		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 10px;">M. PEIS</div> <div style="margin-left: 20px; font-family: cursive; font-size: 1.2em;">M. Perz</div> </div>

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/02256**

SA 43154

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/02/91  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4499151	12/02/85	AU-B- 553038	03/07/86
		AU-D- 3481984	08/05/86
		US-A- 4499150	12/02/85
WO-AI- 8802010	24/03/88	AU-D- 7877787	07/04/88
		DE-A- 3630793	24/03/88
		EP-A- 0263306	13/04/88
		EP-A-B- 0324747	26/07/89
		JP-T- 1502342	17/08/89
		ZA-A- 8706577	07/03/88
US-A- 4558090	10/12/85	AU-B- 558198	22/01/87
		AU-D- 1170383	22/09/83
		CA-A- 1224586	21/07/87
		DE-A- 3210051	29/09/83
		EP-A-B- 0089497	28/09/83
		JP-A- 58168664	05/10/83
		US-A- 4489135	18/12/84

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM P0473